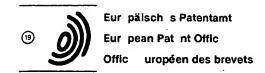
Crosslinking	components for cathodically depositable paint binders						
Patent Number:	□ <u>US5264</u>						
Publication date:	1993-11-23						
Inventor(s):	HOENIG HELMUT (AT); MATZER HERBERT (AT); PAMPOUCHIDIS GEORG (AT); PAAR WILLIBALD (AT)						
Applicant(s)::	VIANOVA KUNSTHARZ AG (AT)						
Requested Patent:	☐ <u>EP0476514</u> , <u>B1</u>						
Application Number:	US19910787313 19910917						
Priority Number(s):	AT19900001875 19900917						
IPC Classification:	C08F283/01; C08F283/02; C08F283/04						
EC Classification:	Classification: C08G18/64F5, C08G18/80B9F, C08G18/80H, C08G18/80H4, C08G18/81K3B4, C08G71/00, C09D5/44K4						
Equivalents:	AT187590, AT394729B, BR9103907, CA2051274, DE59106131D, ES2076433T,						
	☐ <u>JP4234465</u> , KR163958						
	Abstract						
carbamate compoun products of cyclic org tetraamines and/or a crosslinking compon hydroxyl groups and	nents for cationic paint binders which are reaction products of hydroxyl-functional ds with half-blocked diisocyanates are described. The carbamate compounds are reaction ganic carbonates with aliphatic monoamines and/or diamines and/or triamines and/or secondary amino groups. The lents produced according to the invention, in combination with resin components carrying for primary or secondary amino groups, preferably with those based on epoxide/amine g similar molecular units, give binders which can be baked at temperatures of 140 DEG C.						
	Data supplied from the esp@cenet database - I2						

		· ·
•		





① Veröffentlichungsnummer: 0 476 514 A1

œ

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 91115412.8

2 Anmeldetag: 12.09.91

(5) Int. Cl.5: C08G 18/80, C08G 18/64, C08G 59/40, C09D 5/44

Priorität: 17.09.90 AT 1875/90

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 25.03.92 Patentblatt 92/13

Benannte Vertragsstaaten: --- DE ES FR GB IT-----

(71) Anmelder: Vianova Kunstharz **Aktiengesellschaft**

A-8402 Werndorf(AT)

@ Erfinder: Hönig, Helmut, Dr. Seebachergasse 10 ...

> A-8010 Graz(AT) Erfinder: Matzer, Herbert

Grossgrabenweg 21 A-8010 Graz(AT)

Erfinder: Pampouchidis, Georg, Dr.

Obere Teichstrasse 31

A-8010 Graz(AT)

Erfinder: Paar, Willibald, Dr.

Schanzelgasse 19 A-8010 Graz(AT)

Verfahren zur Herstellung von Vernetzungskomponenten für kathodisch abscheidbare Lackbindemittel.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Vernetzungskomponenten für kationische Lackbindemittel, wobei diese Vernetzungskomponenten Umsetzungsprodukte von hydroxylfunktionellen Carbamatverbindungen, welche in bekannter Weise durch Reaktion von cyclischen organischen Carbonaten mit primäre und/oder sekundäre Aminogruppen aufweisenden aliphatischen Monoaminen und/oder Diaminen und/oder Triaminen und/oder Tetraaminen und/oder Alkanolaminen erhalten wurden, mit halbblockierten Diisocyanaten sind.

Die erfindungsgemäß hergestellten Vernetzungskomponenten ergeben in Kombination mit Hydroxylgruppen und/oder primäre oder sekundäre Aminogruppen tragenden Harzkomponenten, vorzugsweise mit solchen auf Basis von Epoxid-Amin-Addukte oder ähnliche Molekülbausteine aufweisenden Produkten, Bindemittel, welche bereits bei Temperaturen ab 140°C eingebrannt werden können.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Vernetzungskomponenten für kationische Lackbindemittel, wobei diese Vernetzungskomponenten Umsetzungsprodukte von hydroxylfunktionellen Carbamatverbindungen mit halbblockierten Diisocyanaten sind.

Kationische Lackbindemittel auf verschiedener Basis werden in ihrer protonisierten, wasserverdünnbaren Form insbesonders im Elektrotauchlackierverfahren (K-ETL-Verfahren) für korrosionsfeste Grundierungen oder dekorative Einschichtlackierungen eingesetzt.

Bei kationischen Bindemitteln stellt jedoch die für andere Lacksysterne übliche Vernetzung durch Aminoharze oder Phenolharze aufgrund des basischen Charakters des applizierten Films keine optimale Lösung dar.

In der US-PS 2,995,531 wird daher ein Verfahren vorgeschlagen, verkappte Polyisocyanate, welche bei der Einbrenntemperatur entkappen, zur Vernetzung heranzuziehen. Diese Methode wird gemäß DE-PS 20 57 799 auch für die durch das K-ETL-Verfahren applizierten Lackfilme eingesetzt. In einer großen Anzahl von Veröffentlichungen werden derartige Vernetzungskomponenten für K-ETL-Bindemittel in vielfältiger Weise modifiziert.

Die EP-A2-149 156 beschreibt Vernetzungskomponenten auf der Basis von Carbamaten aus polyprimären Aminen und organischen Carbonaten, die Urethanverknüpfungen ohne Verwendung von Isocyanatverbindungen erlauben.

Bei allen nach diesem Stand der Technik hergestellten Vernetzungskomponenten ist jedoch eine Erniedrigung der Einbrenntemperatur nur bei Einsatz relativ großer Mengen an Schwermetall-Katalysatoren, wie Zinn- oder-Bleisalzen, möglich.

Es wurde nun gefunden, daß die Nachteile des Standes der Technik vermieden werden können, wenn man als Vernetzungskomponente Umsetzungsprodukte von hydroxylfunktionellen Carbamatverbindungen mit halbblockierten Diisocyanaten einsetzt.

Die vorliegende Erfindung betrifft demgemäß ein Verfahren zur Herstellung von Vernetzungskomponenten für Hydroxylgruppen und/oder primäre oder sekundäre Aminogruppen aufweisende kationische Lackbindemittel, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man mindestens 50 %, vorzugsweise 60 bis 100 %, der isocyanatreaktiven Gruppen von hydroxylfunktionellen Carbamatverbindungen, wie sie in bekannter Weise durch Reaktion von cyclischen organischen Carbonaten, vorzugsweise von Ethylencarbonat und/oder von Propylencarbonat, mit aliphatischen, primäre und/oder sekundäre und gegebenenfalls tertiäre, reaktionsinerte Aminogrupen aufweisenden Monoaminen und/oder Diaminen und/oder Triaminen und/oder Tetraaminen und/oder Alkanolaminen erhalten werden, mit durch Monohydroxylverbindungen halbblockierten Diisocyanaten, deren Entblockungstemperatur unter 180 °C liegt, umsetzt.

Die Erfindung betrifft weiters die Verwendung der nach diesem Verfahren hergestellten Vernetzungskomponenten in Kombination mit Hydroxylgruppen und/oder primäre oder sekundäre Aminogruppen aufweisenden und nach Protonierung wasserverdünnbaren kationischen Basisharzen als Bindemittel für wasserverdünnbare Lacke, insbesonders für kathodisch abscheidbare Elektrotauchlacke.

Die erfindungsgemäß hergestellten Vernetzungskomponenten ergeben in Kombination mit Hydroxylgruppen und/oder primäre oder sekundäre Aminogruppen tragenden kationischen Harzkomponenten, vorzugsweise mit Epoxid-Amin-Addukte oder ähnliche Molekülbausteine aufweisenden Produkten, Bindemittel, welche bereits bei Temperaturen ab 140 °C eingebrannt werden können. Die dabei erhaltenen Filme zeigen eine hervorragende Korrosionsfestigkeit auf nichtvorbehandelten oder vorbehandelten Substraten.

Die erfindungsgemäß eingesetzten hydroxylfunktionellen Carbamatverbindungen werden in bekannter Weise durch Reaktion von cyclischen organischen Carbonaten, insbesonders von Alkylencarbonaten, wie Ethylencarbonat oder Propylencarbonat, mit aliphatischen, primäre und/oder sekundäre und gegebenenfalls tertiäre, reaktionsinerte Aminogruppen aufweisenden Monoaminen und/oder Diaminen und/oder Triaminen und/oder Tetraaminen und/oder Alkanolaminen erhalten.

Für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren können auch hydroxylfunktionelle Carbamatverbindungen verwendet werden, die als Ausgangsprodukte sekundäre Aminoverbindungen enthalten, welche durch Reaktion von 1 Mol aliphatischen, primäre Aminogruppen aufweisenden Diaminen mit 2 Mol Monoepoxidverbindungen oder von 2 Mol aliphatischen, eine primäre Aminogruppe aufweisenden Monoaminen und/oder von aliphatischen, eine primäre und eine tertiäre reaktionsinerte Aminogruppe aufweisenden Diaminen mit 1 Mol Diepoxidverbindungen erhalten wurden.

Selbstverständlich können auch Mischungen verschiedener Amine eingesetzt werden.

Die Synthese der Carbamatverbindungen erfolgt in bekannter Weise bei 60 bis 120 °C bis zu einer Aminzahl von unter 10 mg KOH/g.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Vernetzungskomponenten erfolgt durch Reaktion der isocyanatreaktiven Hydroxylgruppen und der gegebenenfalls vorliegenden sekundären Aminogruppen der Carbamatverbindungen mit halbblockierten Diisocyanatverbindungen bei 60 bis 120°C, gegebenenfalls in Gegen-

wart von Katalysatoren, wie Triethylamin oder Dibutylzinndilaurat.

Von den vorhandenen isocyanatreaktiven Gruppen werden mindestens 50 %, vorzugsweise 60 bis 100 %, mit den halbblockierten Diisocyanaten umgesetzt.

Die halbblockierten Diisocyanate werden in bekannter Weise durch Reaktion äquimolarer Mengen eines Diisocyanates mit einer Monohydroxylverbindung erhalten.

Es können die bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Diisocyanate eingesetzt werden. Als Vertreter dieser Verbindungen seien Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Toluylendiisocyanat oder das Xylylendiisocyanat erwähnt. Bevorzugt werden Diisocyanate verwendet, deren Isocyanatgruppen eine unterschiedliche Reaktivität aufweisen, wie Toluylen- oder Isophorondiisocyanat.

Die durch Monohydroxylverbindungen halbblockierten Diisocyanate sollen eine für die Praxis geeignete Entblockungstemperatur von unter 180°C besitzen.

Geeignete monohydroxylfunktionelle Verbindungen für die Blockierung der Isocyanatgruppe sind aliphatische Alkohole oder Glykolether, wie 2-Ethylhexanol oder Ethylenglykolmonoethylether, oder ungesättigte Alkohole, wie Hydroxyethylacrylat. Es können auch substituierte Phenole, wie Methylphenol und homologe Verbindungen, oder Kombinationen verschiedener Blockierungsmittel verwendet werden. Als besonders bevorzugte Monohydroxylverbindungen werden Ketoxime eingesetzt, wodurch die Einbrenntemperatur auch bei nichtkatalysierten Bindemittelsystemen bis auf 140°C gesenkt werden kann.

Die Herstellung der Lacke unter Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Vernetzungskomponente erfolgt in bekannter Weise durch Mischen mit der Basisharzkomponente bei mäßig erhöhter Temperatur. Die erfindungsgemäß hergestellten-Vernetzungskomponenten-werden dabei in einer Menge von 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtbindemittel eingesetzt. Die Formulierung der Lacke, ihre Pigmentierung, Herstellung und Verarbeitung, insbesonders nach dem kathodischen Elektrotauchlackierverfahren, ist dem Fachmann bekannt.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie in ihrem Umfang zu beschränken. Alle Angaben in Teilen oder Prozenten beziehen sich, soferne nichts anderes angegeben ist, auf Gewichtseinheiten.

In den Beispielen werden folgende Abkürzungen für die eingesetzten Rohstoffe verwendet:

(a)	Aminov	arhind	เทตอก
101			unuon

30

35

45

50

55

PA	n-Pentylamin	

DOLA Diethanolamin

AEPD 2-Aminoethylpropandiol-1,3

AEEA Aminoethylethanolamin

HMDA 1,6-Hexamethylendiamin

DETA Diethylentriamin

DA I Umsetzungsprodukt aus 1 Mol Polyoxyalkylendiamin (Molgew. ca. 400)

mit 2 Mol 2-Ethylhexylglycidylether

DAII Umsetzungsprodukt aus 1 Mol eines Diepoxidharzes auf Basis Polypropylenglykol

(Molgew. ca. 640)

mit 2 Mol 3-Diethylamino-1-propylamin

(b) Cyclische Carbonate

EC Ethylencarbonat

PC Propylencarbonat

(c) Diisocyanatverbindungen

C 1 Hexamethylendiisocyanat

IC 2 Toluylendiisocyanat 2,4

IC 3 Isophorondiisocyanat

IC 4 Xylylendiisocyanat

(d) Hydroxylfunktionelle Blockierungsmittel

HV 1 Ethylenglykolmonobutylether

HV 2 2-Ethylhexanol

HV 3 Methylethylketoxim

HV 4 2-Hydroxypropylacrylat

(e) Organische Lösungsmittel

DGDME Diethylenglykoldimethylether

MIBK Methylisobutylketon

X Xylol

(f) Katalysatoren

TEA Triethylamin

DBTL Dibutylzinndilaurat
DMBA Dimethylbenzylamin

10

~20

40

45

50

Die Menge und die Art der Ausgangsstoffe für die Herstellung der Vernetzungskomponenten, sowie die Reaktionsbedingungen, kann den folgenden Tabellen 1 bis 3 entnommen werden.

Für die Prüfung der Vernetzungskomponenten gemäß Beispiel 1 - 8 in kathodisch abscheidbaren Elektrotauchlacken wurden folgende Basisharze hergestellt:

(BH 1): In einem mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler ausgestattetem Reaktionsgefäß werden 1000 g eines Epoxidharzes (Basis Bisphenol A; Epoxidäquivalentgewicht ca. 500) in 512 g Ethylenglykolmonoethylether bei 60 bis 70°C gelöst. Anschließend werden 37 g Diethylamin und 158 g Diethanolamin zugegeben und der Ansatz 3 Stunden bei 100°C reagiert. (Hydroxylzahl = 375 mg KOH/g). Der resultierende Festkörpergehalt beträgt 70 %.

(BH 2): Zu einer Lösung von 1000 g eines Epoxidharzes (Basis Bisphenol A; Epoxidäquivalentgewicht ca. 500) in 551 g Methoxypropanol werden bei 70°C 168 g Isononansäure, 53 g Diethanolamin und 33 g Diethylaminopropylamin zugegeben und das Reaktionsgemisch bei 95 bis 100°C so lange gehalten, bis eine Säurezahl von unter 3 mg KOH/g erreicht ist (Hydroxylzahl = 270 mg KOH/g). Der resultierende Festkörpergehalt beträgt 69,5 %.

(BH 3): 500 Tle eines Epoxidharzes (Basis Bisphenol A; Epoxidäquivalentgewicht ca. 500) werden in 214 Tlen Propylenglykolmonomethylether gelöst und bei 110°C mit 83 Tlen eines Halbesters aus Phthalsäureanhydrid und 2-Ethylhexanol in Gegenwart von 0,5 g Triethylamin als Katalysator bis zu einer Säurezahl von weniger als 3 mg KOH/g reagiert. Dann werden 120 Tle eines NH-funktionellen Oxazolidins aus Aminoethylethanolamin, 2-Ethylhexylacrylat und Formaldehyd, sowie 26 Tle Diethylaminopropylamin zugefügt und der Ansatz bei 80°C bis zu einem Epoxidwert von praktisch 0 reagiert. Der Ansatz wird mit 200 Tlen Propylenglykolmonomethylether verdünnt und mit 97 Tlen 3 n-Ameisensäure partiell neutralisiert. Der resultierende Festkörpergehalt beträgt 58,8 %.

Aus den in Tab. 4 angegebenen Bindemittelmischungen wurden Lacke entsprechend den in dieser Tabelle gemachten Angaben hergestellt und nach Neutralisation mit Ameisensäure und Verdünnen mit deionisiertem Wasser auf einen Festkörpergehalt von 18 % auf zinkphospatiertes Stahlblech in bekannter Weise elektrisch abgeschieden. Bei der angegebenen Einbrenntemperatur zeigen beschichtete Bleche mit einer Filmstärke von 23 ± 2 µm eine Salzsprühbeständigkeit nach ASTM-B 117-85 von mehr als 1000 Stunden (Ablösung am Kreuzschnitt unter 2 mm).

Die eingesetzte Farbpaste setzt sich aus 100 Tlen Anreibeharz (fest), 1 Tl Farbruß, 12 Tlen basischem Bleisilikat und 147 Tlen Titandioxid zusammen. Als Anreibeharz wird (BH 3) verwendet.

Als Vergleichsbeispiel (V) wurde ein Urethanvernetzer wie nachfolgend angegeben synthetisiert: 134 Tle Trimethylolpropan werden in 239 Tlen Diethylenglykoldimethylether bei 80°C mit 821 Tlen eines mit 2-Ethylhexanol halbblockierten Toluylendiisocyanats bis zum vollständigen Verbrauch aller Isocyanatgruppen umgesetzt.

TAB 1: Hydroxylfunktionelle Carbamatverbindungen (HC)

-							
10	нс	Tle Amin (Mol)	Tle Carbonat (Mol)	Funktion Mol OH	nalität Mol NH	Reaktions- temperatur °C	MG
10	1	87 PA (1,0) 88 EC (1,0)	1	1	70	175
	2	105 DOLA (1,0) 102 PC (1,0)	3	0	110	207
15	_3_	119 AEPD (1,0	102 PC (1,0)	3	11	80	221
	4	103 DETA (1,0	264 EC (3,0)	3	2	60	367
20	_ 5	772 DA I (1,0)	204 PC (2,0)	4	0	120	976
•	_6	900 DA II(1,0	204 PC (2,0)	4	0	120	1104
	_7	116 HMDA (1,0	204 PC (2,0)	2	2	110	320
25	8	104 AEAA (1,0) 204 PC (2,0)	3	11	110	308

TAB 2: <u>Halbblockierte Diisocyanate (HDI)</u>

HDI	Tle Diisocyanat (Mol)	Tle Blockierungsmittel (Mol)	MG
1	168 IC 1 (1,0)	87 HV 3 (1,0)	255
2	174 IC 2 (1,0)	118 HV 1 (1,0)	292
3	174 IC 2 (1,0)	130 HV 4 (1,0)	304
4	222 IC 3 (1,0)	130 HV 2 (1,0)	352
5	188 IC 4 (1,0)	96 HV 3 (1,0)	284

55

TAB 3: Beispiele 1 - 10

Herstellu	ng der	erfin	dungs	gemäßen Verne	tzungsk	omponenten (1	HK)
Beispiel HK	Tle	НС	Tle	HDI (Mol)	Reak- tions- temp.	Anlösung (1) _{Kata-} (2) lyse
1	175	HC 1	584	HDI 2 (2,0)	70°C	80 X	1,0 TEA
2	207	HC 2	912	HDI 3 (3,0)	75°C	70 DGDME	
3	976	HC5	_1020	- HDI-1-(4,0)	-70°C	- 80 - DGDME	-1,0-DBTL
4	367	HC 4	1136	HDI 5 (4,0)	80°C	70 MIBK	0,5 DMBA
5	1104	HC 6	1110	HDI 2 (3,8)	65°C	65 DGDME	
6	221	HC 3	1020	HDI 1 (4,0)	90°C	90 X	0,5 DBTL
7	207	HC 2	1232	HDI 4 (3,5)	80°C	90 MIBK	1,0 TEA
8	221	HC 3	1232	HDI 4 (3,5)	90°C	90 MIBK	1,0 DMBA
9	320	HC 7	584	HDI 2 (2,0)	75°C	80 X	0,5 TEA
10	308	HC 8	912	HDI 3 (3,0)	80°C	80 MIBK	0,5 DMBA

⁽¹⁾ Gew.-% Festharz in Lösungsmittel

50

⁽²⁾ Gew.-% / Festharz

TAB 4: Zusammensetzung der Bindemittelkombinationen für die Prüflacke, Zusammensetzung der Prüflacke und Einbrennbedingungen.

		Bind	emit'	tel	aischua	6		Lackzusammensetzu	Einbrenn- bedingung	
Basishar Tle (Festhar		Tle komponente		Bindemit- Pigmentpaste entspr. 25 Tlen Fest-harz + 40Tlen Pigment	Neutralisations- mittel (2) gesamt	Katalysator	20 Min/°C			
70	вн	1	30	нк	1	103	83	50	0,5 Sn	150
75	вн	2	25	HK	2	107	83	40		160
70	вн	3	30	HK	3	1;7	83	35	••	140
80	Вн	3	50	HK	4	123	83	35		150
60	вн	2	40	HK	5	110	83	30	0,5 Pb	150
80	вн	. 3	20	HK	6	118	63	35		150
75	вн	1	25	HK	7	101	83	55		160
70	вн	3	30	нк	В	110	83	40	0,4 Sn	140
70	ВН	3	30	HK	9	117	83	40	0,5 Sn	150
75	вн	2	25	HK	10	104	83	35	0,5 Pb	150
70	BH	2	30	/4		103	83	60	1,0 Sn	190 (4)

- 30 (1) Entsprechend 75 Tien Festharz
 - (2) Millimol Ameisensäure/100 g Festharz
 - (3) % Metall / Festharz
 - Pb = Blei in Form von Bleicktost
 - Sn = Zinn in Form von Dibutylzinndilaurat
 - (4) Bei Einbrenntemperaturen unter 170°C keine ausreichende Filmbildung

Patentansprüche

- 40 1. Verfahren zur Herstellung von Vernetzungskomponenten für Hydroxylgruppen und/oder primäre oder sekundäre Aminogruppen aufweisende kationische Lackbindemittel, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens 50 %, vorzugsweise 60 bis 100 %, der isocyanatreaktiven Gruppen von hydroxylfunktionellen Carbamatverbindungen, wie sie in bekannter Weise durch Reaktion von cyclischen organischen Carbonaten, vorzugsweise von Ethylencarbonat und/oder von Propylencarbonat, mit aliphatischen, primäre und/oder sekundäre und gegebenenfalls tertiäre, reaktionsinerte Aminogruppen aufweisenden Monoaminen und/oder Diaminen und/oder Triaminen und/oder Tetraaminen und/oder Alkanolaminen erhalten werden, mit durch Monohydroxylverbindungen halbblockierten Diisocyanaten, deren Entblokkungstemperatur unter 180 ° C liegt, umsetzt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als hydroxylfunktionelle Carbamatverbindung ein Umsetzungsprodukt von Alkylencarbonaten mit sekundären Aminoverbindungen, wie sie durch Reaktion von 1 Mol aliphatischen, primäre Aminogruppen aufweisenden Diaminen mit 2 Mol Monoepoxidverbindungen oder von 2 Mol aliphatischen, eine primäre Aminogruppe aufweisenden Monoaminen und/oder von aliphatischen, eine primäre und eine tertiäre reaktionsinerte Aminogruppe aufweisenden Diaminen mit 1 Mol Diepoxidverbindungen erhalten wurden, einsetzt.
 - Verwendung der nach den Ansprüchen 1 und 2 hergestellten Vernetzungskomponenten in Kombination mit Hydroxylgruppen und/oder primäre oder sekundäre Aminogruppen aufweisenden und nach Proto-

nierung wasserverdünnbaren kationischen Basisharzen als Bindemittel für wasserverdünnbare Lacke, insbesonders für kathodisch abscheidbare Elektrotauchlacke.



Europälsch s Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 11 5412

	EINSCHLÄG				
Kategorle		nts mit Angabe, soweit erforderlic Geblichen Telle		Betrifft nspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CI.5)
Α	EP-A-0 000 016 (BAYER) *Ansprüche 1,3 *** Seite 4 Seite 11, Zeile 1 - Zeile 9 *		21 *** 1		C 08 G 18/80 C 08 G 18/64 C 08 G 59/40 C 09 D 5/44
Α.	EP-A-0 121 837 (BASF) *Ansprüche 1-7 **		1		0 00 0 0 0 0
D,A	EP-A-0 149 156 (PPG IND * Ansprüche 1,2,9,13,16 * * 	DUSTRIES)	1		
•					
					RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) C 09 D C 08 G
	-				
De	er vorliegende Recherchenbericht wur	de für alle Patentansprüche erste	lit .		
	Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Rec 23 Januar 92		V	Prüfer AN PUYMBROECK M.A.
Y: A: O: P:	KATEGORIE DER GENANNTEN i von besonderer Bedeutung allein bi von besonderer Bedeutung in Verbi anderen Veröffentlichung derseiber technologischer Hintergrund nichtschriftliche Offenbarung Zwischenliteratur der Erfindung zugrunde liegende Th	DOKUMENTE etrachtet ndung mit einer n Kategorie	E: älteres Parnach dem D: in der Ann L: aus anden	entdokum Anmeldeds eldung ang en Gründer	ent, das jedoch erst am oder stum veröffentlicht worden ist geführtes Dokument n angeführtes Dokument Patentfamilie,

....

1

3.

......

<u>.</u>)

4,

·**